

21



378883

COMISION TECNICA
C.A.C. 1968
f

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

Residencia: WILMINGTON, Delaware 19898, USA.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION
DE UN POLIMERO".

Prioridad: de la solicitud de patente estadouni-
dense N^o. 818.073 del 21 de abril de
1969.

ES.

POOR
QUALITY

21 ABR 1970

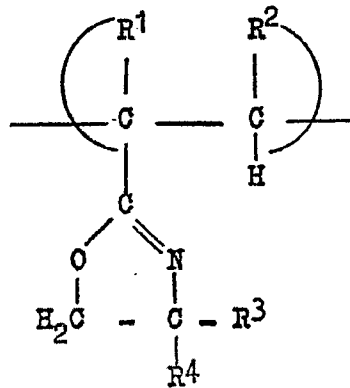
1

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

5

Los objetos de este invento son un nuevo polímero útil para la formación de composiciones para revestimiento y un procedimiento para la preparación de este polímero; el nuevo polímero tiene un esqueleto de monómeros etilénicamente no saturados polimerizados y contiene en el esqueleto un éster de viniloxazolina polimerizado de fórmula:

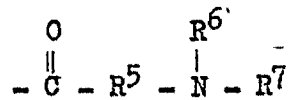
10



15

encontrándose unidos a su esqueleto unos grupos aminoéster colgantes de fórmula

20



donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son grupos hidrocarburo; este nuevo polímero es especialmente útil en la formación de composiciones para revestimiento de gran calidad que secan al aire formando películas tenaces y duraderas.

25

378883



1
5
10
15
20
25

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Este invento se refiere a un nuevo polímero y a un procedimiento para la fabricación del nuevo polímero y a las composiciones para revestimiento formadas a partir de dicho polímero. Un aspecto particular de este invento se refiere a una composición polimérica pigmentada para revestimiento que es fundamentalmente útil en el repintado de automóviles, camiones, aviones y similares.

Las resinas alquídicas convencionales de los aceites secantes han sido modificadas como se demuestra en las patentes estadounidenses 2.530.315 y 2.530.316 de RUST et al., ambas presentadas el 14 de Noviembre de 1950 y número 2.964.483 de Johnson et al., presentada el 13 de Diciembre de 1960. Se han preparado aceites secantes sintéticos para las composiciones para revestimiento como se indica en la patente estadounidense nº 2.819.302 de Koenecke et al., presentada el 7 de Enero de 1958 y se han mezclado y copolimerizado resinas acrílicas para formar composiciones para revestimiento como se describe en la patente estadounidense nº 2.940.950 de Gusman, presentada el 14 de Junio de 1960 y nº 2.940.872 de Gusman, presentada el 14 de Junio de 1960. También se han preparado aceites secantes de oxazolina para composiciones para revestimiento, como demuestra la patente estadounidense número 3.248.397, presentada el 26 de Abril de 1966. Sin em-

378883



21

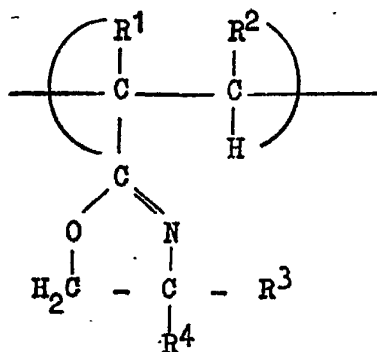
1 bargo, ninguna de estas composiciones para revestimien-
to forman un esmalte de reacabado con el equilibrio de
propiedades requerido actualmente por la industria. La
industria exige que los esmaltes de reacabado presenten
5 una adherencia excelente al substrato que puede ser una
imprimación pigmentada, un acero sin recubrir, un esmal-
te termoendurecible o una laca acrílica o nitrocelulósica.
Asimismo, el esmalte de reacabado debe presentar un
tiempo de secado al aire relativamente corto, presentan-
do un alto grado de brillo sin necesidad de pulir o fro-
10 tar con gamuza, buena retención del brillo, buenas pro-
piedades de repetición de la capa recubriente y de repa-
ración, excelente resistencia a la intemperie y gran du-
ración. Las composiciones de reacabado del nuevo políme-
ro de este invento poseen estas características y cons-
tituyen esmaltes de reacabado de gran calidad aceptables
15 por la industria.

COMPENDIO DE LA INVENCION

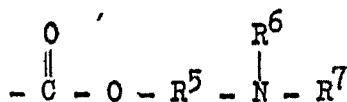
El nuevo polímero de este invento contiene un
20 esqueleto de monómero etilénicamente no saturado, poli-
merizado y contiene ésteres de viniloxazolina polimeri-
zados de fórmula

25

378883



con grupos aminoéster colgantes del esqueleto de fórmula

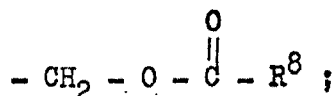


donde

R^1 es un grupo hidrocarburo de 2 a 20 átomos de carbono;

R^2 es hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

R^3 y R^4 están individualmente seleccionados entre el grupo formado por hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y



R^5 es un grupo hidrocarburo alifático de 1 a 6 átomos de carbono;

R^6 y R^7 están individualmente seleccionados entre el grupo formado por hidrógeno y un grupo hidrocarburo alifático saturado de 1 a 6 átomos de carbono.

378883



1 no;

R⁸ es un grupo hidrocarburo de 3 a 21 átomos de carbono.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

5 El polímero de viniloxazolina de este invento proporciona una composición para revestimiento preparada a partir de este polímero con características de rápido secado al aire y excelente adhesión a los substratos, por ejemplo acero con o sin imprimación, esmaltes alquídicos, esmaltes alquídicos de melamina, lacas acrílicas y similares.

10 El nuevo polímero presenta preferiblemente una viscosidad relativa de 1,03 a 1,30 aproximadamente y de preferencia una viscosidad de 1,05 a 1,20 aproximadamente. La "viscosidad relativa" es el valor obtenido dividiendo el tiempo de salida de una solución del polímero por el tiempo de salida del disolvente utilizado para formar la solución. Los tiempos de salida se miden por el procedimiento ASTM-D-445-46-T, Método B, utilizando como solución del polímero 0,25 g del mismo en 20 50 cm³ de dicloruro de etileno como disolvente. Los tiempos de salida se miden a 25°C en un aparato normal, vendido bajo la denominación de viscosímetro modificado Ostwald.

25 El esqueleto del nuevo polímero de viniloxazo-



R: 1970

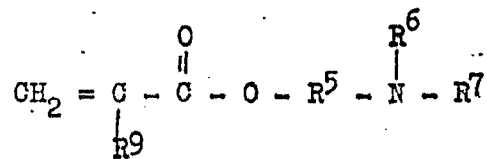
1 lina puede ser de cualquier tipo de monómero etilénica-
mente no saturado copolimerizable. Los monómeros típi-
cos que pueden ser utilizados son, por ejemplo, cloru-
ro de vinilo, cloruro de vinilideno, olefinas como eti-
5 leno, propileno y similares; acetato de vinilo, dienos
conjugados de 4 a 10 átomos de carbono, como butadieno;
hidrocarburos aromáticos conteniendo grupos vinilideno
como estireno, alquilestireno, v.g. α -metilestireno;
maleatos de alquilo, como maleato de dibutilo; vinilpi-
10 rrolidona; derivados acrílicos como acrilonitrilo y éste-
res de ácido acrílico y ácido metacrílico, v.g. metacri-
lato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de
propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de hexilo,
metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de 2-etilhexilo
15 y similares, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acri-
lato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de hexilo
y similares o mezclas de los monómeros mencionados. Un
grupo preferido de monómeros son los metacrilatos o acri-
latos de alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de car-
20 bono en el grupo alquilo, ya que estos polímeros forman
un producto de gran calidad. También puede utilizarse
en el esqueleto una pequeña cantidad de ácidos carboxí-
licos etilénicamente no saturados, como ácido acrílico,
ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico,
25 ácido maleico y similares.

378883



1 Las combinaciones de monómeros especialmente
 útiles para formar el esqueleto del polímero de vinil-
 oxazolina de este invento, que forman un polímero de
 gran calidad, son, por ejemplo, estireno, metacrilato
 5 de metilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de
 ciclohexilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo,
 acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato-
 nitrilo y sus mezclas.

Los grupos aminoéster del nuevo polímero de vi-
 10 niloxazolina de este invento constituyen alrededor de
 0,5 a 15 % del peso del polímero y son proporcionados
 por los acrilatos de aminoalquilo de fórmula



15 donde

R⁵ es un grupo hidrocarburo alifático de 1 a 6 áto-
 mos de carbono,

R⁶ y R⁷ son hidrógeno o un grupo hidrocarburo ali-
 20 fático saturado de 1 a 6 átomos de carbono y

R⁹ es hidrógeno o metilo.

Los acrilatos o metacrilatos de aminoalquilo
 típicos utilizados para formar el nuevo polímero de es-
 te invento son: metacrilato de dimetilaminoetilo; meta-
 25 crilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dipropilami-

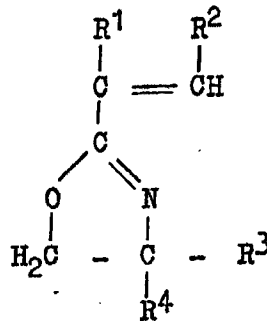
378883



1970

1 noetilo, metacrilato de metiletilaminoetilo, metacri-
to de butilaminoetilo, metacrilato de terc-butilamino-
etilo, metacrilato de dietilaminopropilo, metacrilato
de dietilaminobutilo, metacrilato de dietilaminopentilo,
5 metacrilato de dietilaminohexilo y similares. Se prefie-
ren el metacrilato de dietilaminoetilo y el metacrilato
de terc-butilaminoetilo ya que estos compuestos forman
un producto de gran calidad y son fácilmente asequibles.

10 El éster de oxazolina del nuevo polímero de es-
te invento constituye alrededor de 3 a 35 % del peso
del polímero y es proporcionado por el siguiente monóme-
ro que es polimerizado en el esqueleto polimérico, y
responde a la siguiente fórmula:



20 donde

R¹ es un grupo hidrocarburo de 2 a 20 átomos de car-
bono,

R² es hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos
de carbono,

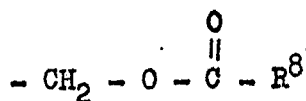
25 R³ y R⁴ son hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4

378883



1

átomos de carbono o



5

R⁸ es un grupo hidrocarburo de 3 a 21 átomos de carbono.

10

Preferiblemente, R¹ y R⁸ son grupos hidrocarburo alifático no saturado, que proceden de ácidos grasos de aceites secantes y R² es hidrógeno. Los ácidos grasos de aceites secantes preferidos para preparar los ésteres de oxazolina anteriores son los ácidos grasos del aceite de lino, ácidos grasos de tall-oil y los ácidos grasos del aceite de castor deshidratado.

15

Estos ésteres de oxazolina pueden prepararse por el método de la patente estadounidense 3.248.397 de Purcell, presentada el 26 de Abril de 1966. Un compuesto preferido de este tipo es el producto de reacción de 1 mol de tri-(hidroximetil)aminometano y 3 moles de ácidos grasos del tall-oil que después se hace reaccionar con formaldehído. Este compuesto es vendido actualmente con la marca registrada de "Chemacoil TA 100". Otro compuesto preferido se prepara en la forma descrita pero sustituyendo los ácidos grasos del tall-oil por ácidos grasos del aceite de lino.

20

25

El procedimiento para la preparación del nuevo polímero de este invento consiste en mezclar en un disol-

378883



1 vente típicamente útil alrededor del 3-35% del éster de
viniloxazolina antes mencionado, de 0,5 a 15 % de un
acrilato o metacrilato de aminoalquilo y alrededor de 50
5 a 96,5 % en peso de monómeros copolimerizables etilénicamente no saturados. Esta mezcla se hace reaccionar después entre 50 y 200°C aproximadamente durante 1 a 6 horas para formar un polímero con una viscosidad relativa dentro del intervalo antes mencionado de 1,03 a 1,30.

10 Los siguientes disolventes pueden ser utilizados en el procedimiento o pueden ser empleados posteriormente para diluir la composición polimérica y formar una composición de pintura: acetona, metil-etil-cetona, alcohol amílico, acetato de Cellosolve, acetato de etilo, alcohol etílico, isopropanol, dicloruro de etileno, alcohol de diacetona, di-isobutil-cetona, ciclohexanona,
15 acetato de amilo, butil-Cellosolve, furfural, nafta de petróleo, tolueno, xileno, benceno sustituido, benceno, tolueno sustituido, hexano, hidrocarburos aromáticos, naftas de petróleo de elevado punto de ebullición, hidrocarburos del petróleo de gran poder disolvente, éter dietílico, acetato de metilamilo, butanol y similares. Las
20 composiciones útiles para revestimiento contienen alrededor de 95-40 % de uno de los disolventes orgánicos anteriores y alrededor de 5-60 % en peso de un polímero formador de película.
25

378883



1 Los catalizadores de polimerización preferidos em-
pleados para preparar los nuevos polímeros de viniloxazo-
lina de este invento son catalizadores del tipo azo, tal
5 como azobisisobutironitrilo y similares. La cantidad de
catalizador utilizada es preferiblemente del orden de
0,01-2 % en peso, calculado sobre el peso de los monóme-
ros.

10 Preferiblemente, las composiciones para revesti-
miento preparadas a partir del nuevo polímero de vinil-
oxazolina de este invento contienen alrededor de 1-95 %
en peso de estos polímeros de viniloxazolina y 99-5 % en
peso de una resina alquídica y más preferiblemente estas
composiciones para revestimiento contienen 50-65 % en peso
15 del nuevo polímero de viniloxazolina y correspondientemen-
te 50-35 % en peso de una resina alquídica o una resina
acrílica.

20 La resina alquídica utilizada para preparar una
composición para revestimiento a partir del nuevo políme-
ro de este invento tiene un índice de acidez de 2-25
aproximadamente y preferiblemente de 5-14 aproximadamente
y es de unas 5 a 7 unidades de índice de acidez desde el
punto de gelificación de la resina alquídica.

25 Estas resinas alquídicas son del tipo caracterís-
tico que es el productó de esterificación de un ácido
graso de aceite secante, como aceite de lino y ácido gra-



1 so de tall-oil, aceite de castor deshidratado, un alcohol
polihídrico, un ácido dicarboxílico y un ácido monocarbo-
xílico aromático.

5 Los alcoholes polihídricos típicos que pueden ser
utilizados para preparar la resina alquídica utilizada en
este invento son glicerina, pentaeritritol, trimetildeta-
no, trimetilolpropano, glicoles, como etilenglicol, pro-
pilenglicol, butanodiol, pentanodiol y similares.

10 Los ácidos o anhídridos dicarboxílicos típicos -
que pueden ser utilizados para preparar la resina alquídica
son el ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico,
ácido tereftálico, ácido maleico y ácido fumático. Los áci-
dos aromáticos monocarboxílicos típicos son ácido benzoico,
ácido para-terc-butylbenzoico, ácido fenilacético, ácido -
15 trietilbenzoico y similares.

Una resina alquídica preferida es el producto de
reacción de un polímero acrílico y una resina alquídica.
La porción de resina alquídica del polímero puede ser - -
cualquiera de las descritas anteriormente mientras que la
porción acrílica del polímero es un éster de ácido acrí-
20 lico o de ácido metacrílico, acrilonitrilo y puede conte-
ner estireno y también contiene una pequeña cantidad, - -
v.g. 0,5-5 %, de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico
etilénicamente no saturado, como ácido metacrílico, ácido
25 acrílico, ácido itacónico y similares. La porción del -



1 éster acrílico del polímero se prepara inicialmente y
después se mezcla y se hace reaccionar con la resina al-
quídica en la primera fase de la preparación de dicha
resina alquídica. Después se forma el polímero empleando
5 técnicas de polimerización convencionales. Un polímero
preferido de este tipo contiene estireno, metacrilato de
metilo y ácido metacrílico y la porción alquídica contie-
ne ácido graso de aceite de lino, ácido benzoico, pentaeri-
tritol y anhídrido ftálico.

10 También puede utilizarse una resina acrílica para
formar la nueva composición para revestimiento de este in-
vento. La resina acrílica tiene preferiblemente una vis-
cosidad relativa de 1,02 a 1,06 aproximadamente, medida
en la forma antes descrita. La resina acrílica puede es-
15 tar formada por ésteres de ácido acrílico o metacrílico,
acrilonitrilo y un hidrocarburo aromático con insaturación
 α, β -vinílica, como estireno o sus mezclas. La resina acrí-
lica también puede contener metacrilato o acrilato de hi-
droxialquilo, como acrilato de hidroxietilo o metacri-
20 to de hidroxipropilo. También pueden ser utilizadas en la
resina acrílica pequeñas cantidades de un ácido carboxíli-
co α, β -insaturado, como ácido acrílico o ácido metacrí-
lico. Una resina acrílica preferida es la obtenida a par-
tir de estireno, acrilato de butilo, acrilato de hidroxie-
25 etilo y ácido acrílico.

378883



1 De preferencia, la nueva composición para
revestimiento de este invento está pigmentada y contie
ne pigmento en una relación de pigmento a aglutinante -
de 1:100 a 75:100 aproximadamente. El término "aglutinante"
5 se refiere a los constituyentes formadores de -
película en la nueva composición para revestimiento. -
Como ejemplos de la gran variedad de pigmentos que son -
utilizados en la nueva composición para revestimiento de
este invento citaremos los óxidos metálicos, preferible-
10 mente dióxido de titanio, óxido de cinc y similares, --
hidróxidos metálicos, metales en copos, como aluminio en
copos o bronce en copos, cromatos, como cromato de plomo,
sulfuros sulfatos, carbonatos, negro de humo, sílice, -
talco, arcilla de china, azules de hierro, rojos orgá--
15 nicos, marrones y similares, colorantes orgánicos y -
lacas, etc.

Los pigmentos pueden ser introducidos en -
la composición para revestimiento formando primero una ba
se de molienda con la resina alquídica o con el nuevo po
20 límero de este invento por técnicas convencionales de mo
lienda con arena o en molino de bolas y después mezclando
la base de molienda con los polímeros formadores de pelí
cula como se indica en los siguientes ejemplos.

Pueden utilizarse en la nueva composición de
25 este invento plastificantes en cantidades de hasta el 10% en



ER. 1970

1 peso, sobre el peso de aglutinante. Los plastificantes
que pueden ser utilizados son ftalato de bencilbutilo,
ftalato de dibutilo, fosfato de trifenilo, ftalato de
2-etilhexilbencilo, ftalato de dicitclohexilo, ftalato de
5 dialilo, ftalato de dibencilo, ftalato de butilciclohe-
xilo, mezcla de ácido benzoico y ésteres de ácido de acei-
te graso de pentaeritritol, dibenzoato de poli(propilen-
adipato), dibenzoato de dietilenglicol, tiodisuccinato de
tetrabutilo, glicolato de butilftalilbutilo, citrato de
10 acetiltributilo, sebacato de dibencilo, fosfato de tri-
cresilo, toluenetilsulfonamida, éster di-2-etilhexílico
de hexametilendiftalato, ftalato de di(metilciclohexilo).
Un plastificante preferido de este grupo es el ftalato de
bencilbutilo ya que forma un revestimiento con un excelen-
te equilibrio de propiedades.

15 Se utilizan pequeñas cantidades de secativos metá-
licos convencionales en la nueva composición para revesti-
miento, tal como naftenato de plomo, naftenato de mangane-
so, naftenato de cobalto, talato de plomo y similares.
20 Las nuevas composiciones para revestimiento de este inven-
to pueden ser aplicadas a diversos substratos, por ejem-
plo metal, madera, vidrio, plásticos y similares, por
cualquiera de los métodos habituales de aplicación, tales
como pulverización, pulverización electrostática, inmer-
sión, a brocha, revestimiento fluido y similares. Estos
25



1970

1 revestimientos pueden ser secados al aire o cocidos a -
temperaturas relativamente bajas del orden de 65-120°C,
durante unos 15 minutos a 2 horas. El revestimiento re-
sultante tiene un espesor de 1 a 5 mils aproximadamente
5 (0,025 a 0,127 mm) preferiblemente de 2 a 4 mils (0,051
a 0,102 mm), presenta un buen brillo y puede ser frota-
do o pulido siguiendo técnicas convencionales, si así se
desea, para aumentar la lisura o el brillo aparente o am-
bos. La nueva composición para revestimiento del invento
10 forma un revestimiento duro, duradero, resistente a los
arañazos, resistente a la intemperie y brillante que es
adecuado para carrocerías de automóviles, carrocerías de
camiones, reparación de las carrocerías de automóviles y
camiones, aeroplanos, equipo para ferrocarriles, acceso-
rios, máquinas vendedoras, equipo para exteriores y simi-
15 lares.

Otra característica única de la nueva composición
para revestimiento de este invento es que el revestimien-
to, después de su aplicación y un corto periodo de seca-
do al aire o cocido, puede ser recubierto de nuevo o bien
20 puede aplicarse un segundo color para formar dos tonos -
sin levantarlo. Esta característica hace que resulte fácil
reparar y recubrir con una segunda capa.

El rápido secado al aire para formar un acabado bri-

25



21 ABR. 1970

1 llante y la excelente adhesión a los substratos son las
 características de la composición para revestimiento de
 este invento que hace que sea especialmente útil para
 la reparación y el recabado de automóviles y camiones.
 5 Asimismo, la nueva composición para revestimiento es
 adecuada para la reparación de todos los tipos de subs-
 tratos metálicos revestidos, como metales recubier-
 tos con lacas acrílicas, lacas de nitrocelulosa, pintu-
 ras de resina alquídica-melamina y similares.

10 Los ejemplos ilustran el invento. Todas las canti-
 dades se dan en peso salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1

Preparación de polímero de éster acrílico de vinil-
oxazolina

<u>Porción 1</u>	<u>Partes en peso</u>
Tolueno	176,0
Acetona	84,8
<u>Porción 2</u>	
Metacrilato de metilo	169,5
20 Metacrilato de butilo	213,2
Metacrilato de terc-butilaminoetilo	29,1
Ester de viniloxazolina de un ácido graso del aceite de lino (produ- to de reacción de 1 mol de tri(hi- droximetil)aminometano con 3 mo- les de ácidos grasos de aceite de lino que después se hace reaccio- 25 nar con 1 mol de formaldehído uti	

378883



ABR. 1970

Partes en peso

lizando el procedimiento de la
patente estadounidense número
3.248.397, de 26 de Abril de
1966)

72,6

Azobisisobutironitrilo

3,6

Porción 3

Azobisisobutironitrilo

1,2

Porción 4

Azobisisobutironitrilo

1,2

Porción 5

Azobisisobutironitrilo

1,2

Porción 6

Tolueno

62,0

Total

814,4

La Porción 1 se carga en una vasija de reacción provista de un condensador de reflujo y los ingredientes se calientan a unos 70-75°C. La Porción 2 se mezcla previamente y se agrega lentamente a velocidad uniforme y continua a la vasija de reacción, a lo largo de un periodo de 2 horas, mientras se mantiene la mezcla de reacción a su temperatura de reflujo que varía entre 70 y 82°C aproximadamente. La mezcla de reacción se mantiene a su temperatura de reflujo durante 1 hora aproximadamente y después se agrega la Porción 3 y la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 1 hora más.



ABR. 1970

1

A continuación se agrega la Porción 4 y de nuevo se calienta a reflujo durante 1 hora más la mezcla. Después se añade la Porción 5 y la mezcla se calienta a reflujo durante 2 horas más o hasta que los sólidos totales poliméricos de la solución alcanzan una concentración del 63 % como mínimo. Entonces se retira la fuente de calor de la vasija de reacción y se agrega la Porción 6.

5

10

La solución polimérica resultante tiene una viscosidad Gardner Holdt de X-2 medida a 25°C y un contenido en sólidos del 58 % aproximadamente.

El polímero es el producto de reacción de:

15

	<u>% en peso</u>
Metacrilato de metilo	35
Metacrilato de butilo	44
Metacrilato de terc-butilaminoetilo	6
Ester de viniloxazolina de ácido graso del aceite de lino	<u>15</u>
Total	100

20

La solución de polímero se aplica a un sustrato de acero tratado con fosfato de cinc y se seca durante 1 hora aproximadamente. El revestimiento transparente resultante tiene un excelente aspecto y es liso, tenaz y duradero.

25

Se prepara una resina alquídica de la siguiente



ABR. 1970

1 forma:

Partes en pesoPorción 1

Acidos grasos del aceite de lino	178,6
Acido benzoico	59,8
Pentaeritritol	123,8
Anhídrido ftálico	63,3
Oxido de dibutilestaño	0,6
Xileno	21,3

Porción 2

Anhídrido ftálico	68,7
Xileno	2,8

Porción 3

Xileno	<u>350,5</u>
--------	--------------

Total 869,4

Los ingredientes de la Porción 1 se mezclan previamente y se cargan en una vasija de reacción provista de un condensador de reflujo, calentando hasta la temperatura de reflujo que es de unos 166°C. La mezcla de reacción se mantiene a su temperatura de reflujo que puede subir hasta unos 218°C. Se toman periódicamente muestras de la mezcla de reacción para determinar el índice de acidez por técnicas convencionales. Cuando se alcanza un índice de acidez de 5-10 aproximadamente, se

378883



1

agrega la Porción 2 y la mezcla de reacción se lleva de nuevo a su temperatura de reflujo que es de unos 205°C, continuando la reacción hasta que el polímero alcanza un índice de acidez de 10-12 aproximadamente. Cuando se alcanza el índice de acidez mencionado, se introduce la Porción 3 en la vasiija de reacción.

5

La solución polimérica resultante tiene un contenido en sólidos poliméricos del 55 % aproximadamente en peso y el polímero tiene una viscosidad Gardner Holdt de V-2 aproximadamente, medida a 25°C.

10

El polímero es el producto de esterificación de:

15

	<u>% en peso</u>
Acidos grasos del aceite de lino/pentaeritritol	41,6
Benzoato de pentaeritritol	15,0
Ftalato de pentaeritritol	39,4
Pentaeritritol	<u>4,0</u>
Total	100,0 %

20

Dispersión de pigmento, Fórmula 1

	<u>Partes en peso</u>
Pigmento de dióxido de titanio (proceso al sulfato)	630,0
Solución de resina alquídica de ftalato de glicerol y soja (55% de sólidos resinosos en los que la porción alquídica está constituida por 43% de aceite de soja, 52% de ftalato de glicerol y 5% de glicerina)	158,0
Xileno	<u>212,0</u>
Total	1000,0

25



Los ingredientes se mezclan previamente y se cargan en un molino de arena convencional, moliendo hasta una finura de 0,3 mils (0,0076 mm) aproximadamente.

Se forma una composición para pintura mezclando los siguientes ingredientes:

	<u>Partes en peso</u>	
<u>Porción 1</u>		
10	Dispersión de pigmento de Fórmula 1 (63% de dióxido de titanio dispersado en la resina alquídica de aceite de soja y un disolvente hidrocarbonado)	188,02
	Solución de resina alquídica de ftalato de glicerol y soja (55% de sólidos resinosos alquídicos descritos en la dispersión de pigmento de Fórmula 1)	26,10
15	Solución de resina alquídica preparada anteriormente (55% de sólidos resinosos)	136,90
	Solución de polímero acrílico de viniloxazolina preparada anteriormente (58% de sólidos poliméricos)	302,59
	Solución del secativo naftenato de cobalto (6 % de cobalto en un disolvente hidrocarbonado)	2,68
20	Solución del secativo naftenato de manganeso (6% de manganeso en un disolvente hidrocarbonado)	0,28
	Solución del secativo de talato de plomo (24% de plomo en un disolvente hidrocarbonado)	2,68
25	Disolvente hidrocarbonado (punto de ebullición 189-219°C, punto de anilina -28°C)	34,43



21 AB

1

Partes en peso

Nafta disolvente (punto de ebullición 100-163°C)	79,56
--	-------

Porción 2

5

Disolvente hidrocarbonado (punto de ebullición 150-190°C, punto de anilina -28°C)	<u>79,12</u>
---	--------------

Total	852,36
-------	--------

La Porción 1 se mezcla durante 1 hora aproximadamente y después se agrega la Porción 2.

10

La composición para pintura anterior se reduce a una viscosidad adecuada para pulverización utilizando un hidrocarburo aromático como disolvente. Se pulveriza un revestimiento de unas 2 mils (0,051 mm) de espesor sobre cada uno de los siguientes juegos de paneles: paneles de acero para carrocería de automóviles que han sido imprimados con una imprimación alquídica pigmentada; paneles de acero revestidos con una laca acrílica; paneles de acero revestidos con una imprimación epóxida pigmentada; paneles de acero revestidos con un esmalte acrílico termoendurecible; paneles de acero revestidos con un esmalte alquídico; paneles de acero revestidos con un esmalte de alquido-melamina. Algunos de los paneles recubiertos de esmalte acrílico termoendurecible, de esmalte alquídico y de esmalte de alquido-melamina son pulidos con arena y otros no lo son antes de aplicar la composición para pintura. Se permite que la pintura seque al aire

15

20

25

378883



1 durante unos 30 minutos y en todos los casos se forma
una película tenaz y duradera con un brillo, adhesión y
aspecto excelentes.

5 Varios paneles de cada uno de los juegos ante-
riores se secan al aire durante una semana y se someten
a un ensayo de agrietamiento a baja temperatura y eleva-
do grado de humedad que constan de cuatro ciclos. En ca-
da ciclo, los paneles son sometidos a las siguientes con-
10 diciones: (1) 100 % de humedad relativa y 100°F (38°C)
durante 24 horas, (2) -10°F (-23°C) durante 24 horas y
(3) temperatura ambiente durante 4 horas. Una vez comple-
tado cada ciclo, se examinan los paneles con una lupa pa-
ra detectar las grietas. Al final de la prueba, los pane-
les anteriores no presentan agrietamiento ni deslustrado
15 ni presentan pérdida de adhesión al sustrato.

Varios paneles de cada uno de los juegos anterio-
res se exponen en Florida formando un ángulo de 45° miran-
do al sur. Los paneles se examinan al cabo de 4 y 8 me-
ses. Después de 8 meses de exposición a la intemperie,
20 todos los paneles presentan buena retención del color,
brillo excelente, muy poca pulverización de la pintura y
muy ligero manchado por el agua y no presentan pérdida de
adhesión al sustrato.

Los ensayos anteriores indican que la nueva com-
25 posición para pintura de este invento constituye un re-

21 ABR. 19



1 vestimiento excelente para los metales y se adhiere a
 todos los tipos de substratos incluso en condiciones se-
 veras.

EJEMPLO 2

5 Se prepara un éster acrílico de viniloxazolina
 de la forma siguiente:

	<u>Partes en peso</u>
<u>Porción 1</u>	
Tolueno	176,0
10 Acetona	84,8
<u>Porción 2</u>	
Metacrilato de metilo	169,5
Metacrilato de butilo	213,2
Metacrilato de dimetilaminoetilo	29,1
15 Ester de viniloxazolina y ácidos gra- sos del tall-oil (preparado como en el Ejemplo 1, a excepción de que se emplean ácidos grasos del tall-oil en lugar de ácidos grasos del aceite de lino)	72,6
Azobisisobutironitrilo	3,6
<u>Porción 3</u>	
20 Azobisisobutironitrilo	1,2
<u>Porción 4</u>	
Azobisisobutironitrilo	1,2
<u>Porción 5</u>	
Azobisisobutironitrilo	1,2
<u>Porción 6</u>	
25 Tolueno	62,0
Total	814,4



1 La Porción 1 se carga en una vasija de reacción
provista de un condensador de reflujo y los ingredientes
se calientan a unos 70-75°C. La Porción 2 se mezcla pre-
viamente y se agrega lentamente a velocidad continua y
5 uniforme a la vasija de reacción, a lo largo de un perio-
do de 2 horas, mientras se mantiene la mezcla de reac-
ción a su temperatura de reflujo que varía entre 70° y
82°C aproximadamente. La mezcla de reacción se mantiene
a su temperatura de reflujo durante 1 hora aproximadamen-
te y después se añade la Porción 3 y se calienta a reflu-
10 jo la reacción durante 1 hora más. A continuación se
agrega la Porción 4 y la mezcla se calienta a reflujo de
nuevo durante otra hora más. Entonces se agrega la Por-
ción 5 y la mezcla se calienta a reflujo durante 2 horas
15 más o hasta que el contenido total en sólidos poliméricos
de la solución alcanza un valor del 63 % como mínimo. En
tonces se retira la fuente de calor de la vasija de reac-
ción y se agrega la Porción 6.

20 La solución polimérica resultante tiene una vis-
cosidad Gardner Holdt de X-Z medida a 25°C y un contenido
en sólidos del 58 % aproximadamente.

El polímero es el producto de polimerización de
los siguientes ingredientes:



	<u>Partes en peso</u>
1 Metacrilato de metilo	35
Metacrilato de butilo	44
Metacrilato de dietilaminoetilo	6
5 Ester de viniloxazolina de ácidos gra- sos de tall-oil	<u>15</u>
Total	100

10 La solución polimérica se aplica a un substrato de acero tratado con fosfato de cinc y se seca durante 1 hora aproximadamente. El revestimiento transparente resultante tiene un excelente aspecto y es liso, tenaz y duradero.

Se formula una composición para pintura mezclando los siguientes ingredientes:

	<u>Partes en peso</u>
15 <u>Porción 1</u>	
Dispersión de pigmento de Fórmula 1 (63% de dióxido de titanio dispersado en una resina alquídica de aceite de soja y un disolvente hidrocarbonado descrito en el Ejemplo 1)	188,02
20 Solución de resina alquídica de ftalato de glicerol y soja (55% de sólidos en una solución hidrocarbonada como se describe en el Ejemplo 1)	26,10
Solución de resina alquídica (55% de sólidos, preparada en el Ejemplo 1)	136,90
Solución de éster acrílico de viniloxazolina y ácido graso de tall-oil (58% de sólidos, preparada anteriormente)	302,59
25 Solución de secativo de naftenato de cobalto (6% de cobalto en un disolvente hidrocarbonado)	2,68



BR. 1970

	<u>Partes en peso</u>	
1		
	Solución de secativo de naftenato de manganeso (6% de manganeso en un disolvente hidrocarbonado)	0,28
5	Solución de secativo de talato de plomo (24% de plomo en un disolvente hidrocarbonado)	2,68
	Disolvente hidrocarbonado (punto de ebullición 189-219°C, punto de anilina-28°C)	34,43
	Nafta disolvente (punto de ebullición 100-163°C)	79,56
	<u>Porción 2</u>	
10	Disolvente hidrocarbonado (punto de ebullición 150-190°C, punto de anilina-28°C)	<u>79,12</u>
	Total	846,72

La Porción 1 se mezcla durante 1 hora aproximadamente y después se añade la Porción 2 y se mezcla a fondo.

La composición para pintura resultante se reduce a una viscosidad para pulverización con un disolvente hidrocarbonado aromático y se pulveriza sobre unos juegos de paneles de acero revestidos como en el Ejemplo 1, secando al aire durante unos 30 minutos. En todos los casos, las películas resultantes presentan una excelente adhesión a los diversos substratos, un elevado brillo, un aspecto excelente, una duración excelente, excelente resistencia al agrietamiento durante los ciclos a temperatura y grado de humedad elevados cuando se someten a los ensayos descritos en el Ejemplo 1 y excelente capacidad de repetición del revesti-



21 ABR. 1970

1 miento.

EJEMPLO 3

Se formula una composición para pintura mezclando los siguientes ingredientes:

	<u>Partes en peso</u>
5	
Dispersión de pigmento de Fórmula 1 (descrito en el Ejemplo 1 - 63% de TiO_2 dispersado en resina alquídica de aceite de soja y disolvente hidrocarbonado)	28,12
10	
Solución de secativo de naftenato de cobalto (6% de cobalto en un disolvente hidrocarbonado)	0,40
Solución de secativo de naftenato de manganeso (6% de manganeso en un disolvente hidrocarbonado)	0,30
Solución de secativo de talato de plomo (24% de plomo en un disolvente hidrocarbonado)	0,30
15	
Solución de polímero acrílico de viniloxazolina (preparado en el Ejemplo 1 - 58% de sólidos poliméricos)	43,15
Solución de polímero acrílico (6% de sólidos poliméricos en un disolvente hidrocarbonado, en la que el polímero está formado por estireno/acrilato de butilo/acrilato de hidroxietilo/ácido acrílico en la relación en peso de 45:43:8:4)	3,32
20	
Disolvente hidrocarbonado (punto de ebullición 150-190°C, punto de anilina 28°C)	24,41
	<u>Total</u> 100,00

25 La composición para pintura resultante se reduce a una viscosidad para pulverización con un disolvente hidrocarbonado aromático y se pulveriza sobre una serie de paneles de acero revestidos como en el Ejemplo 1, dejando



ABR. 1970

1 secar al aire durante unos 30 minutos. En todos los casos,
las películas resultantes presentan una excelente adhesión
a los diversos substratos, un aspecto excelente y excelente
duración.

5

EJEMPLO 4

Preparación de un polímero de éster acrílico de viniloxa-
zolina

		<u>Partes en peso</u>
	<u>Porción 1</u>	
10	Tolueno	727
	Acetona	350
	<u>Porción 2</u>	
	Estireno	1000
	Metacrilato de metilo	300
15	Acrilonitrilo	280
	Metacrilato de terc-butilaminoetilo	120
	Ester de viniloxazolina de ácido graso de aceite de lino (descrito en el Ejem- plo 1)	300
	Azobisisobutironitrilo	15
20	<u>Porción 3</u>	
	Azobisisobutironitrilo	5
	<u>Porción 4</u>	
	Azobisisobutironitrilo	5
	<u>Porción 5</u>	
25	Azobisisobutironitrilo	5



BR. 1970

Partes en peso

1	<u>Porción 6</u>	
	Azobisisobutironitrilo	5
	<u>Porción 7</u>	
5	Tolueno	256
	<u>Porción 8</u>	
	Azobisisobutironitrilo	5
	<u>Porción 9</u>	
	Tolueno	<u>304</u>
10	Total	3677

La Porción 1 se carga en una vasija de reacción provista de un condensador de reflujo y los ingredientes se calientan a unos 70-75°C. La Porción 2 se mezcla previamente y se agrega lentamente a velocidad continua y uniforme, a lo largo de un periodo de 2 horas, mientras se mantiene la mezcla de reacción a su temperatura de reflujo. La mezcla de reacción se mantiene a su temperatura de reflujo durante 1 hora y después se agrega la Porción 3. A continuación la mezcla de reacción se refluje durante otra hora y se añaden análogamente las Porciones, 4, 5 y 6, manteniendo a reflujo la mezcla de reacción durante 1 hora aproximadamente entre una y otra adición. Después se agrega la Porción 7 y la mezcla de reacción se calienta a su temperatura de reflujo. A continuación se añade la Porción 8 y la mezcla se refluje durante 1½ horas aproximadamente.

378883



BR. 1970

1 Finalmente se enfría la mezcla de reacción y se agrega la Porción 9.

La solución polimérica resultante tiene una viscosidad Gardner Holdt de $Z 2^{-1/3}$, un contenido en sólidos poliméricos del 53,0 % aproximadamente y una viscosidad relativa de 1,166 aproximadamente a 25°C, según la norma ASTM-D-445-46-T, Método B.

El polímero resultante es el producto de reacción de:

	<u>% en peso</u>
Estireno	50
Acrilonitrilo	14
Metacrilato de metilo	15
Metacrilato de terc-butilaminoetilo	6
15 Ester de viniloxazolina de ácidos grasos del aceite de linó	<u>15</u>
Total	100

La solución polimérica así preparada se aplica a un substrato de acero tratado con fosfato de cinc y se seca durante 1 hora. El revestimiento transparente resultante tiene un excelente aspecto y es liso y duradero.

Se formula una composición para pintura utilizando constituyentes idénticos a los empleados para preparar la composición para pintura del Ejemplo 1, a excepción de que en lugar de la solución de polímero acrílico de viniloxazolina del Ejemplo 1 se emplea la solución de



ABR. 1970

1 La Porción 1 se mezcla previamente y se carga en una vasija de reacción provista de un condensador de reflujo y los ingredientes se calientan a la temperatura de reflujo de unos 95°C, durante 1 hora aproximadamente.

5 La Porción 2 se divide en ocho porciones iguales y mientras se mantiene la mezcla de reacción a su temperatura de reflujo, se agrega sucesivamente cada porción a intervalos de 45 minutos.

10 La solución polimérica resultante tiene un contenido en sólidos de 63,9 %, una viscosidad Gardner Holdt de Z1 y una viscosidad relativa de 1,1, medidas ambas a 25°C.

El polímero es el producto de reacción de:

	<u>% en peso</u>
15 Estireno	25
Metacrilato de butilo	54
Metacrilato de terc-butilaminoetilo	6
Ester de viniloxazolina de un ácido graso de aceite de lino	<u>15</u>
Total	100

20 La solución polimérica así preparada se aplica a un substrato de acero tratado con fosfato de cinc y se seca durante 1 hora. El revestimiento transparente resultante tiene un excelente aspecto y es liso y duradero.

25 Se formula una composición para pintura utilizando los constituyentes idénticos a los empleados para pre-



ABR. 1970

1 parar la composición para pintura del Ejemplo 1, a excep-
ción de que en lugar de la solución de polímero acrílico
de viniloxazolina del Ejemplo 1 se emplea la solución de
polímero acrílico de viniloxazolina preparada anterior-
5 mente.

 La composición para pintura resultante se redu-
ce a una viscosidad de pulverización como en el Ejem-
plo 1 y se aplica a paneles de acero imprimados con una
imprimación de resina alquídica pigmentada y a paneles
10 de acero revestidos con un esmalte de alquidomelamina. Los
paneles se secan al aire y en todos los casos se forma una
película de pintura tenaz y duradera que presenta una ex-
celente adhesión al substrato y tiene buen aspecto, bri-
llo excelente y buenas características de capacidad de
15 aplicación de una segunda capa.

EJEMPLO 6

Preparación de un polímero de éster acrílico de viniloxa-
zolina

		<u>Partes en peso</u>
20	<u>Porción 1</u>	
	Tolueno	720,0
	Isopropanol	240,0
	Acetato de etilo	240,0
	Metacrilato de metilo	990,0
25	Metacrilato de ciclohexilo	540,0

378883



ABR. 1970

	<u>Partes en peso</u>
Metacrilato de terc-butilaminoetilo	90,0
Ester de viniloxazolina de aceite de lino (descrito en el Ejemplo 1)	180,0
Azobisisobutironitrilo	3,6
<u>Porción 2</u>	
Azobisisobutironitrilo	18,0
<u>Porción 3</u>	
Tolueno	<u>600,0</u>
Total	3621,0

La Porción 1 se mezcla previamente y se carga en una vasija de reacción provista de un condensador de reflujo y los ingredientes se calientan a la temperatura de reflujo de unos 85°C, durante 1 hora aproximadamente. La Porción 2 se divide en cinco porciones iguales y cada una de ellas se agrega sucesivamente a intervalos de 45 minutos, mientras la mezcla de reacción se mantiene a su temperatura de reflujo. Después se agrega la Porción 3 y la mezcla se enfría a la temperatura ambiente.

La solución polimérica resultante tiene un contenido en sólidos de 48,5 %, una viscosidad Gardner Holdt de Y y el polímero tiene una viscosidad relativa de 1,111, ambas medidas a 25°C.

El polímero es el producto de reacción de:

378883



ABR. 1970

	<u>% en peso</u>
1 Metacrilato de metilo	55
Metacrilato de ciclohexilo	30
Metacrilato de terc-butilaminoetilo	5
Ester de viniloxazolina de ácido graso de aceite de lino	<u>10</u>
5 Total	100

10 La solución polimérica así preparada se aplica a un substrato de acero tratado con fosfato de cinc y se seca durante 1 hora. El revestimiento transparente resultante tiene un excelente aspecto y es liso y duradero.

15 Se formula una composición para pintura utilizando constituyentes idénticos a los empleados para preparar la composición para pintura del Ejemplo 1, a excepción de que en lugar de la solución de polímero acrílico de viniloxazolina del Ejemplo 1 se emplea la solución de polímero acrílico de viniloxazolina antes preparada.

20 La composición para pintura resultante se reduce a una viscosidad de pulverización como en el Ejemplo 1 y se aplica a paneles de acero imprimados con una imprimación de resina alquídica pigmentada, a paneles de acero revestidos con una laca acrílica, paneles de acero revestidos con emlaste de imprimación de nitrocelulosa pigmentada y paneles de acero revestidos con un esmalte alquídico
25 de melamina. Los paneles se secan al aire y en todos los

378883



R. 1970

1 casos se forma una película de pintura tenaz y duradera
que tiene una excelente adhesión al substrato , buen
aspecto, excelente brillo, excelente resistencia a la im
5 presión con cinta y al levantamiento cuando se aplica
una segunda capa.

EJEMPLO 7

Preparación de un polímero de éster acrílico de vinil-
oxazolina

	<u>Partes en peso</u>
10 <u>Porción 1</u>	
Tolueno	720,0
Isopropanol	240,0
Acetato de etilo	240,0
Metacrilato de metilo	810,0
15 Metacrilato de 2-etilhexilo	540,0
Metacrilato de terc-butilaminoetilo	90,0
Ester de viniloxazolina de los ácidos grasos del tall-oil (descrito en el Ejemplo 2)	360,0
Azobisisobutironitrilo	3,6
20 <u>Porción 2</u>	
Azobisisobutironitrilo	<u>18,0</u>
Total	3021,6

25 La Porción 1 se mezcla previamente y se carga en
una vasija de reacción provista de un condensador de re-
flujo y los ingredientes se calientan a la temperatura



ABR. 1970

1 de reflujo de unos 85°C, durante 1 hora. La Porción 2
se divide en seis porciones iguales y cada una de ellas
se agrega sucesivamente a intervalos de 45 minutos, mien-
5 tras la mezcla de reacción se mantiene a su temperatura
de reflujo.

La solución polimérica resultante tiene un con-
tenido en sólidos del 58,6 % y una viscosidad Gardner
Holdt de Z2 aproximadamente y el polímero tiene una vis-
cosidad relativa de 1,092, ambas medidas a 25°C.

10 El polímero es el producto de reacción de:

	<u>% en peso</u>
Metacrilato de metilo	45
Metacrilato de 2-etilhexilo	30
Metacrilato de terc-butilaminoetilo	5
15 Ester de viniloxazolina de ácidos grasos de tall-oil	<u>20</u>
Total	100

20 La solución polimérica así preparada se aplica
a un substrato de acero tratado con fosfato de cinc y
se seca durante 1 hora. El revestimiento transparente
resultante tiene un excelente aspecto y es liso y dura-
dero.

25 Se formula una composición para pintura utili-
zando constituyentes idénticos a los empleados para pre-
parar la composición para pintura del Ejemplo 1, a excep-

378883



FEB. 1970

	<u>Partes en peso</u>
1	Perbenzoato de terc-butilo 40
	<u>Porción 3</u>
	Perbenzoato de terc-butilo 7
5	<u>Porción 4</u>
	Perbenzoato de terc-butilo <u>7</u>
	Total 3731

La Porción 1 se carga en una vasija de reacción provista de un condensador de reflujo y se calienta a unos 135°C. Se mezcla previamente la Porción 2 y se carga lentamente en la vasija de reacción durante un periodo de 2 horas aproximadamente. Manteniendo la temperatura de reflujo, se agrega después la Porción 3 y la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante unos 45 minutos. Se añade la Porción 4 y la mezcla se calienta a reflujo durante 1 hora más.

La solución polimérica resultante tiene un contenido en sólidos del 56,6 % aproximadamente, una viscosidad Gardner Holdt de Z 4 y el polímero tiene una viscosidad relativa de 1,045 aproximadamente.

El polímero acrílico tiene la siguiente proporción de constituyentes:

378883



1970

	<u>% en peso</u>
1 Estireno	48
Metacrilato de metilo	48
Acido metacrílico	<u>4</u>
5 Total	100

Preparación de una resina acrílica alquídica

	<u>Partes en peso</u>
<u>Porción 1</u>	
10 Acido graso de aceite de lino	586
Acido benzoico	196
Pentaeritritol	407
Solución de polímero acrílico (56,6% de sólidos poliméricos, preparada anteriormente)	909
Anhídrido ftálico	188
15 Oxido de dibutilestaño	2
<u>Porción 2</u>	
Anhídrido ftálico	244
<u>Porción 3</u>	
Xilol	11
<u>Porción 4</u>	
20 Xilol	23
<u>Porción 5</u>	
Xilol	<u>1509</u>
Total	4075

25

378883



ABR. 1970

1 Se mezcla previamente la Porción 1 y se carga en
una vasija de reacción provista de un condensador de re-
flujo y se calienta a la temperatura de reflujo mantenién-
dolo a esta temperatura hasta que la totalidad del agua
5 procedente del proceso de esterificación ha sido elimina-
da, lo que requiere alrededor de 4 horas. Entonces se car-
ga la Porción 2 en la mezcla de reacción y después se aña-
de la Porción 3, calentando a reflujo la mezcla de reac-
ción durante unos 45 minutos. Se agrega lentamente la
10 Porción 4 mientras se mantiene la temperatura de reflujo.
Después se añade lentamente la Porción 5 permitiendo que
la mezcla de reacción se enfríe.

15 La solución polimérica resultante tiene un con-
tenido en sólidos poliméricos de 55,3 %, una viscosidad
Gardner Holdt de 2 aproximadamente y el polímero tiene
un índice de acidez de 16 aproximadamente.

20 Las siguientes composiciones para pintura se for-
mulan utilizando constituyentes idénticos a los emplea-
dos para formar la composición para pintura del Ejem-
plo 1, a excepción de las siguientes sustituciones:

Pintura nº 1

25 La solución de resina acrílica-alquídica prepa-
rada anteriormente se emplea en lugar de la solución de
resina alquídica utilizada para preparar la pintura en
el Ejemplo 1.

378883



ABR. 1970

1

Pintura nº 2

5

La solución de polímero acrílico de viniloxazolina del Ejemplo 2 se emplea en lugar del polímero acrílico de viniloxazolina del Ejemplo 1 y la solución de resina acrílica-alquídica antes preparada se emplea en lugar de la solución de resina alquídica utilizada para preparar la pintura del Ejemplo 1.

10

Pintura nº 3

La solución de polímero acrílico de viniloxazolina del Ejemplo 4 se emplea en lugar del polímero acrílico de viniloxazolina del Ejemplo 1 y la solución de resina acrílica-alquídica antes preparada se emplea en lugar de la solución de resina alquídica utilizada para preparar la pintura del Ejemplo 1.

15

Pintura nº 4

20

La solución de polímero acrílico de viniloxazolina del Ejemplo 5 se emplea en lugar del polímero acrílico de viniloxazolina del Ejemplo 1 y la solución de resina acrílica-alquídica antes preparada se emplea en lugar de la solución de resina alquídica utilizada para preparar la pintura en el Ejemplo 1.

25

Pintura nº 5

La solución de polímero acrílico de viniloxazolina del Ejemplo 6 se emplea en lugar del polímero acrílico de viniloxazolina del Ejemplo 1 y la solución de



ABR. 1970

1

REIVINDICACIONES

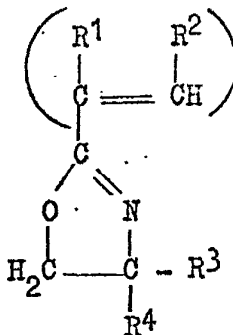
1.- Un procedimiento para la formación de un polímero que consiste en:

(1) mezclar las siguientes sustancias reaccionantes:

5

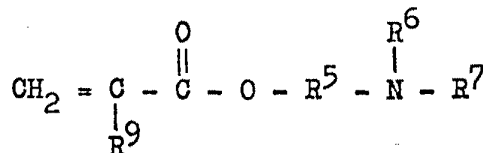
(a) 3-35 % en peso de un éster de viniloxazolina de fórmula

10



15

(b) 0,5-15 % en peso de un acrilato de amino-alquilo de fórmula



20

(c) 50-96,5 % en peso de monómeros etilénicamente no saturados copolimerizables;

(d) 0,01-2 % en peso de un catalizador de polimerización;

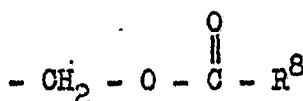
25

(2) hacer reaccionar la mezcla antes preparada a unos - 50-200°C, durante 1-6 horas aproximadamente para for-



1970

- 1 mar un polímero donde
- R¹ es un grupo hidrocarburo de 2 a 20 átomos de carbono;
- R² está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno y un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;
- 5 R³ y R⁴ están seleccionados individualmente entre el grupo formado por hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y



- 10 R⁵ es un grupo hidrocarburo alifático de 1 a 6 átomos de carbono;
- R⁶ y R⁷ están seleccionados individualmente entre el grupo formado por hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático saturado de 1 a 6 átomos de carbono;
- 15 R⁸ es un grupo hidrocarburo de 3 a 21 átomos de carbono; y R⁹ está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno y metilo.

20 2.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que los monómeros etilénicamente no saturados copolimerizables están seleccionados entre el grupo formado por un éster acrílico y una mezcla de un hidrocarburo aromático conteniendo insaturación α, β -vinílica y un éster acrílico.

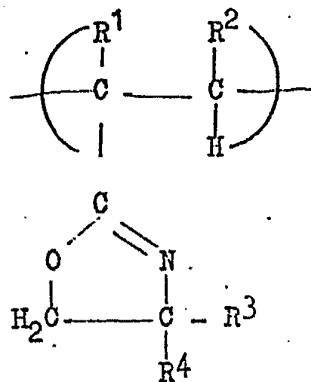
25 3.- Un procedimiento según la Reivindicación 2, -



1 en el que el éster acrílico está seleccionado entre el -
grupo formado por metacrilato de alquilo, acrilato de al-
quilo en el que el grupo alquilo contiene de 1 a 8 átomos
de carbono y acrilonitrilo.

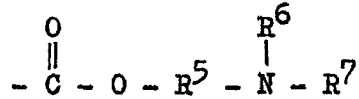
5 4.- Un procedimiento para la formación de un po-
límero que consiste en mezclar entre sí de 5 a 60 % en pe-
so de una mezcla polimérica y de 95 a 40 % en peso de un
disolvente de la mezcla polimérica, cuya mezcla poliméri-
ca está constituida esencialmente por:

10 (1) 1-95 % en peso de un polímero de éster acrílico de -
viniloxazolina que tiene una viscosidad relativa de -
1,03-1,30 aproximadamente, medida según la norma ASTM
D-445-46-T, Método B a 25°C y que está constituido -
esencialmente por un esqueleto de monómeros etilénica-
15 mente no saturados polimerizados y conteniendo en el
esqueleto ésteres de viniloxazolina polimerizados de
fórmula



25

1 estando unidos a su esqueleto unos grupos aminoéster col-
gantes de fórmula

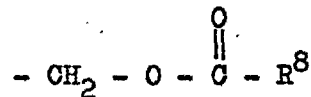


5 donde

R^1 es un grupo hidrocarburo de 2 a 20 átomos de car-
bono;

R^2 está seleccionado entre el grupo formado por hidró-
geno y un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

10 R^3 y R^4 están seleccionados individualmente entre el
grupo formado por hidrógeno, un grupo alquilo de -
1 a 4 átomos de carbono y



15

R^5 es un grupo hidrocarburo alifático de 1 a 6 átomos
de carbono;

R^6 y R^7 están seleccionados individualmente entre el
grupo formado por hidrógeno, un grupo hidrocarburo
20 alifático saturado de 1 a 6 átomos de carbono; y

R^8 es un grupo hidrocarburo de 3 a 21 átomos de car-
bono; y

(2) 99-5 % en peso de una resina seleccionada entre el gru-
po formado por una resina alquídica y una resina acrí-
lica.

25



R. 1970

1

5.- Un procedimiento según la Reivindicación 4, caracterizado porque comprende la etapa adicional de mezclar el pigmento en un pigmento con una relación de aglutinante comprendida aproximadamente entre 1:100 y 75:100, con la composición de revestimiento preparada de acuerdo con la reivindicación 4.

5

10

6.- Un procedimiento según la Reivindicación 5, caracterizado porque la mezcla polimérica está constituida esencialmente por 50-65 % en peso de dicho polímero acrílico de éster de viniloxazolina y 50-35 % en peso de una resina alquídica.

15

7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la resina alquídica es el producto de esterificación de un ácido graso de aceite secante, un alcohol polihídrico y un ácido carboxílico aromático.

8.- Un procedimiento según la Reivindicación 6, caracterizado porque la resina alquídica es una resina acrílica-alquídica.

20

9.- Un procedimiento según la Reivindicación 8, caracterizado porque la porción acrílica de la resina acrílica-alquídica está constituida esencialmente por estireno, metacrilato de metilo y ácido metacrílico y en la que la porción alquídica está constituida esencialmente por el producto de esterificación de ácidos grasos de aceite secantes,

25

un alcohol polihídrico y un ácido o anhídrido dicarboxílico aromático.



1970

1. 10.- Un procedimiento según la reivindicación 6,
caracterizado porque el esqueleto de dicho polímero de -
éster de viniloxazolina es de un metacrilato de alquilo
en el que el grupo alquilo contiene de 1 a 8 átomos de -
5 carbono, R^1 y R^8 proceden de ácidos grasos de aceite se-
cante, R^2 es hidrógeno, R^3 y R^4 son $-CH_2 - O - \overset{O}{\parallel} - R^8, R^5$
es un grupo hidrocarburo alifático saturado que contiene -
de 2 a 4 átomos de carbono y R^6 y R^7 están preseleccionados
10 individualmente entre el grupo formado por hidrógeno y un
grupo hidrocarburo alifático saturado que contiene de 1 a
4 átomos de carbono y en la que la resina alquídica es el
producto de esterificación de un ácido graso de aceite se-
cante, un alcohol polihídrico y un ácido o anhídrido car-
boxílico aromático.

15 11.- Un procedimiento según la Reivindicación 10,
caracterizado porque el esqueleto de dicho polímero de vi-
niloxazolina es de metacrilato de butilo y metacrilato de
metilo, R^1 y R^8 proceden de los ácidos grasos del aceite
de lino, R^5 es un grupo etileno, R^6 es hidrógeno, R^7 es -
20 un radical terc-butilo y la resina alquídica es el produc-
to de esterificación de ácidos grasos de aceite de lino,
ácido benzoico, pentaeritritol y anhídrido ftálico.

25 12.- Un procedimiento según la Reivindicación 4,
caracterizado porque la segunda resina es una resina acrí-
lica.



1970

1

13.- Un procedimiento según la Reivindicación 12, en el que la resina acrílica está constituida esencialmente por estireno, acrilato de alquilo, acrilato de hidroxialquilo y un ácido monocarboxílico α, β -insaturado.

5

14.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION DE UN POLIMERO".

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de cincuenta y tres páginas mecanografiadas.

Madrid, 21 de abril de 1970

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25